云 南 植 物 研 究
2卷，4期，1980年11月，476—479页

ACTA BOTANICA YUNNANICA
Vol.2, No.4, November, 1980, p.476—479

滇产四种薯芋植物的薯芋皂甙元和约茂皂甙元*

李德高　阮运昌

（昆明制药厂）

在我国有相当数量的野生薯芋植物，其皂甙元含量是符合工业生产要求的，但因其皂甙元熔点偏低，一直未被利用。为了查明皂甙元熔点偏低的原因，我们对滇产的小花盾叶薯芋（Dioscorea parviflora Ting）、黄山药（D. panthaica Prain et Burk.）、叉蕊薯芋（D. collettii Hook. f.）及粉背薯芋〔D. collettii Hook f. var. hypoglauca（Palibin）Pei et Ting〕中的甾体皂甙元进行了分离鉴定，并对其利用问题进行了研究和讨论。

实 验 部 分

熔点除标明熔点测定仪测定外，均用毛细管法测定（已校正）。红外用 IR—450 型红外分光光度仪测定。薄层层析分别用两种方法，1.硅胶G板（萤光化学厂生产），展开剂：已烷：乙酸乙酯（3:1），显色剂：10%磷钼酸乙醇溶液，喷洒后在 90—105°C 加热显色。2.含7.5%硝酸银硅胶G板，展开剂：2a、已烷：乙酸乙酯（9:1）；2b、氯仿：甲苯（3:10）；2c、氯仿：甲苯：水（48.5:15:1）；2b、环已烷：乙酸乙酯（10:1）。显色剂：1%香荚兰素浓硫酸溶液，喷晒后于90—105°C加热显色。柱层析硅胶系上海市五四农场化学试剂厂生产。

一、皂甙元含量的测定

取晒干薯芋根粉50克，加水600毫升，37—42°C保温两天，加入浓盐酸调成总量400毫升的2N盐酸溶液，加热回流水解3小时，过滤，残渣用水洗至中性，干燥后置索氏抽提器中用石油醚（沸程60—90°C）提取8小时，提取液用0.1—0.2克活性炭热回流半小时脱色，过滤，滤液浓缩至近干放冷结晶，过滤并用少量冷石油醚冲洗结晶，干燥至恒重，以干重计百分含量。测定熔点、用薄层层析1检查，结果见表1。

二、皂甙元的分离

以从小花盾叶薯芋（施甸产）提取的皂甙元为例，参照T. M. Jefferies和Roland Hardman 介绍的柱层方法[1]，以总皂甙元经柱层析，除首先得Δ3.5-双烯-25D-螺

*参加本工作的还有廖永生、张莉英、吴奇芳等同志。

表1. 四种薯芋植物中皂甙元的含量、熔点和薄层层析 Rf 值

Table 1. Contents, mp. and TLC Rf. of sapogenins from four species of Dioscorea

种名 Species	产地 Locality	采样日期 Date	皂甙元 (%) Sapogenin	熔点 (℃) mp.	Rf 值 Rf.
小花盾叶薯芋 D. parviflora	(1)施甸 Shidian	1978.10	2.67	180—190	(1)0.93* (2)0.36
	(2云南南部) S. Yunnan		3.85	195.5—206	同上
叉蕊薯芋 D. collettii	罗平 Luoping	1977.11	1.43	185—193	同上
粉背薯芋 D. collettii var hypoglauca	罗平 Luoping	1978.9	3.33	194.5—206.5	同上
D. panthaica	罗平 Luoping	1978.9	1.22—2.31	195—206	同上

* (1) △3.5－双烯－25D—螺甾烷　(1) △3.5－diene－25D－spirostane
(2) 薯芋皂甙元　(2) diosgenin

甾烷外（此化合物系薯芋皂甙在水解中的脱水产物，并非天然存在），得一混合皂甙元，熔点185—190°C。将其乙酰化后用薄层层析2 a检验，显示为a、b两点，并以a点为主，Rf 0.22与薯芋皂甙元乙酸酯一致。b点（Rf 0.19）从薄层层析结果及熔点情况推断可能为约茂皂甙元乙酸酯。另取皂甙元30克，加醋酐90毫升，加热回流，用薄层层析1.检验，示皂甙元全部乙酰化为止，渐冷置结晶，过滤，得结晶A部分，从母液中得结晶B部分。A部分用醋酐反复重结晶，得经薄层层析2 a检验以Rf值为0.22的a点为主的结晶；B部分经薄层层析2 a检验，为以b点（Rf 0.19）为主的结晶。

以硅胶30克作吸附剂，取B部分200毫克过柱（45×1厘米），用已烷：乙酸乙酯（19：1）混合溶剂洗脱，得薄层层析2 a检验只显b点（Rf 0.19)的部分，经甲醇重结晶，得白色结晶Ⅰ。A部分同样用上述柱层方法可得白色结晶Ⅱ。

三、薯芋皂甙元和约茂皂甙元的鉴定

1.结晶Ⅰ的鉴定：熔点180—183°C（Kofler），薄层层析2 a，b，c，d检验均只显一点。红外光谱(厘米$^{-1}$)：1730，1242(乙酰基)，987、916，896，850(916>896)。与文献[2]报道约茂皂甙元乙酸酯数据一致，故结晶Ⅰ系约茂皂甙元乙酸酯。

2.结晶Ⅱ的鉴定：熔点196—199°C（Kofler），薄层层析2 a，b，c，d检验均只显一点。红外光谱（厘米$^{-1}$）：1730、1240（乙酰基），980，960，918，900，865（918<900）。与已知薯芋皂甙元乙酸酯一致[3]。故结晶Ⅱ为薯芋皂甙元乙酸酯。

四、四种薯芋中薯芋皂甙元与约茂皂甙元的大体比例

测定了四种滇产薯芋植物中薯芋皂甙元与约茂皂甙元的大体比例，结果见表2。

表2 四种薯芋植物中薯芋皂甙元与约茂皂甙元的比例

Table 2. Ratio of diosgenin and yamogenin in four species of Dioscorea

种 名 Species	熔 点 (℃) mp.	薯芋皂甙元：约茂皂甙元 Diosgenin : Yamogenin
小花盾叶薯芋 D. parviflora	(1)180—190	80 : 20
	(2)195.5—206	86 : 14
叉蕊薯芋 D. collettii	185—193	62 : 38
粉背薯芋 D. colletti var. hypoglauca	194.5—206.5	约茂皂甙元少量 yamogenin a little
黄山药 D. panthaica	195—206	约茂皂甙元微量 yamogenin trace

五、混合皂甙元合成妊娠双烯醇酮醋酸酯

按国内常法将含有薯芋皂甙元和约茂皂甙元的混合皂甙元合成妊娠双烯醇酮醋酸酯，结果见表3。

表3 混合皂甙元合成妊娠双烯醇酮醋酸酯

Table 3. Synthesis of 3-acetoxypregna-5, 16-dien-20-one from mixed sapogenins

种 名 Species	熔 点(℃) mp.	妊娠双烯醇酮醋酸酯 dehydropregnenolone acetate 收 率(%) yield (%)	妊娠双烯醇酮醋酸酯 dehydropregnenolone acetate 熔 点(℃) mp.
小花叶薯芋 D. parviflora	(1)184—195 (2)195.5—206	48 56	166—171 165—169.5
叉蕊薯芋 D. collettii	185—193	53	167—172

讨 论

1.根据我们的实验，四种薯芋属植物皂甙元熔点偏低的主要原因是皂甙元中除主要是薯芋皂甙元外，还有少量难于分离的约茂皂甙元所致，其中叉蕊薯芋的皂甙元熔点偏低原因已为周俊等阐明[4]。

2.考虑到约茂皂甙元和薯芋皂甙元的区别，仅C_{25}位边链上立体构型不同，并不妨碍合成激素重要中间体妊娠双烯醇酮醋酸酯的合成。我们以此种混合皂甙元成功地降解

产生了妊娠双烯醇酮醋酸酯，其得率为48—56%，这样的产率在目前用作合成甾体激素药物的原料在生产上是可行的。

3、根据实验结果，这些混合皂甙元熔点的高低除了可能受其它微量成份的影响外，主要和其中薯芋皂甙元与约茂皂甙元的比例有关，而两者的比例可能随产地不同等因素而异。如小花盾叶薯芋，由于产地不同，皂甙元含量也不同，其熔点差异很大。其它几种薯芋也存在上述现象。

致谢：本文工作曾得到中国科学院昆明植物研究所周俊、李恒及我厂王典五同志热情指导；红外光谱承昆明植物所植化室物理分析组测定；△3，5－双烯－25D－螺甾烷标准品承江苏省植物研究所唐世蓉同志惠给，谨此一并致谢。

参 考 文 献

〔1〕Jefferies, T. M., Hardman, Roland, 1976: An improved column-chromatographic quantitative isolation of diosgenin and yamogenin from plant crude extracts prior to their determination by infrared spectrophotomety. Analyst, 101 (1199): 122—124.

〔2〕Jones, N, 1953: the infrared absorption spectra of the steroid sapogenins. J. A. C. S, 75: 158—163.

〔3〕The Sadtler standard spectra, Steroids, ＃0093.

〔4〕周俊等，1965：滇产植物的皂素成份研究．Ⅰ，薯蓣科和龙舌兰科植物的甾体皂甙元。药学学报，12（6）：392—395。

DIOSGENIN AND YAMOGENIN FROM FOUR SPECIES OF DIOSCOREA L. IN YUNNAN

Li De-gao　　Ruan Yun-chang

(Kunming Pharmaceutical Factory)

ABSTRACT

Diosgenin and Yamogenin were isolated and identified from the tubers of *Discorea* L. 〔*D. parviflora* Ting, *D. panthaica* Prain et Burk., *D. collettii* Hook. f., *D. collettii* Hook. f. var. *hypoglauca* (Palibin) Pei et Ting〕 in Yunnan. The results obtained are listed in the tables of this paper. The mixed sapogenins can obtain a better yield (48—56%) to synthesize 3β-acetoxypregna-5, 16-dien-20-one.